

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212534

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl. C09J175/04
C08G 18/10
C08G 18/34

(21)Application number : 2001-042540 (71)Applicant : HITACHI KASEI POLYMER CO LTD
(22)Date of filing : 16.01.2001 (72)Inventor : MATSUMIYA HISAO
MURASE SHINICHI

(54) ONE-PACK TYPE MOISTURE-CURING URETHANE ADHESIVE COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide one-pack type moisture-curing urethane adhesive excellent in adhesiveness to low-polar adherend such as olefin.

SOLUTION: This one-pack type moisture-curing urethane adhesive composition is characterized by including (A) urethane prepolymer having an active isocyanate group and obtained by reacting a polyol with a polyisocyanate compound, (B) a plasticizer obtained by carrying out ester reaction from a polybasic acid and an alcohol having ether bond and (C) filler as essential components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-212534
(P2002-212534A)

(43) 公開日 平成14年 7 月31日 (2002. 7. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 4 0
18/34		18/34	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-42540 (P2001-42540)

(22) 出願日 平成13年 1 月16日 (2001. 1. 16)

(71) 出願人 000233170

日立化成ポリマー株式会社

東京都千代田区内神田 1-13-7

(72) 発明者 松宮 久雄

千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリ

マー株式会社野田工場内

(72) 発明者 村瀬 真一

千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリ

マー株式会社野田工場内

(74) 代理人 391004805

高橋 金六

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一液湿気硬化型ウレタン接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 オレフィン等の低極性の被着体への接着性の優れる 1 液湿気硬化型ウレタン接着剤の提供を目的とする。

【解決手段】 ポリオールとポリイソシアネート化合物から反応して得られる活性イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (A)、多塩基酸とエーテル結合を有するアルコールからエステル反応して得られた可塑剤 (B)、及び充填剤 (C) を必須成分としてなることを特徴とする一液湿気硬化型ウレタン接着剤組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオールとポリイソシアネート化合物から反応して得られる活性イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(A)、多塩基酸とエーテル結合を有するアルコールからエステル反応して得られた可塑剤(B)、及び充填剤(C)を必須成分としてなることを特徴とする一液湿気硬化型ウレタン接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一液湿気硬化型ウレタン接着剤に関する。更に詳しくはオレフィン等の低極性の被着体への接着性に優れた一液湿気硬化型ウレタン接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有するウレタン樹脂組成物は、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤等と広く産業界で使用されている。このウレタン樹脂組成物は、空気中の水分とイソシアネート基が反応し、架橋硬化する。従って、1液湿気硬化型として用いることができ、使用前に硬化剤を配合するタイプの2液型ウレタン樹脂組成物に比べて、作業性に優れている。

【0003】ウレタン接着剤の使用分野が広くなるに従い、各種被着体への接着性が必要となってきた。特に環境に悪影響を与える恐れのある被着体を使用しない傾向が強くなり、塩化ビニル等からオレフィン等へ被着体が変更されることが多くなってきた。しかしながら、ウレタン接着剤は高極性のイソシアネート基を有しており、オレフィンに対して接着性が劣るのが通常である。

【0004】そのため、オレフィンへの接着性に優れた接着剤を得るため、極性の低いポリブタジエン系のポリオールを用いたウレタン接着剤が特開平07-173245のように提案されているが、ポリブタジエンの粘度が高いこと、他の極性を有するポリオールとの相溶性に乏しいこと、更に高価であることから、簡単に使用することができないのが実状である。

【0005】また、ウレタン接着剤を構成する可塑剤は安価で各種ポリオールとの相溶性に優れることから、DOP(ジオクチルフタレート)等のフタル酸エステルが主に使用されている。しかし、近年、DOPを始めとしたフタル酸エステルは環境ホルモン等で問題視されており、これに代わる可塑剤が望まれている。可塑剤は、接着剤中で粘度調整剤の働きをするため、非常に重要であり、また、充填剤を配合し低価格化を図るために必須の成分である。これらの問題を解決するために、単官能のポリオールを使用した特開2000-119390等や、アルキルカーボネートを使用した特開平11-1335650等が提案されているが、ポリオールを変性したものは粘度が高いため可塑性効率が低く、また、アルキルカーボネートを使用したものでは他のポリオールと

の相溶性や接着性に乏しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、環境に問題のあると疑われるフタル酸エステル系の可塑剤を使用せず、オレフィンへの接着性に優れた一液湿気硬化型ウレタン接着剤の検討を行い、本発明を得るに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ポリオールとポリイソシアネート化合物から反応して得られる活性イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(A)、多塩基酸とエーテル結合を有するアルコールからエステル反応して得られた可塑剤(B)、及び充填剤(C)を必須成分としてなることを特徴とする一液湿気硬化型ウレタン接着剤組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0009】本発明の活性イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(A)とは、ヒドロキシル基(OH)を2個以上を有するポリオールとイソシアネート基(NCO)を2個以上有するポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基が過剰となるように、即ちNCO/OH当量比が、1より大と成るように反応させることにより得られる。その反応条件としては、例えばNCO/OH当量比2.0~15.0の割合、さらに好ましくは2.0~8.0の割合にて、窒素又はドライエアー気流中で70~100℃で数時間反応させることにより製造される。得られたNCO含有プレポリマーの通常のNCO含有量としては5~25重量%の範囲である。

【0010】上記ポリオールとしては、特に限定されるものではないが、活性水素基を2個以上有する活性水素含有化合物であればよく、一般にポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールが好ましく用いられる。より具体的には、例えば、ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類、アンモニア、エチレンジアミン等のアミン類の1種または2種以上の存在下にプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドを開環重合させて得られるランダムまたはブロック共重合体等のポリエーテルポリオールが挙げられる。またポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の存在下にアジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸等を重縮合させて得られる共重合体等のポリエステルポリオール等があり、その他ビスフェノールA、ヒマシ油のラムエステル等の活性水素基2個以上を有する低分子活性水素化合物が挙げられる。上記化合物としては、通常分子量が100~700

0、1分子中のOH基が2～4個のものが好ましく使用できる。

【0011】上記ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、例えばジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類のほか、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、リジンメチルエステルジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類が挙げられるが、これらの中では毒性や価格面等の点からMDIの使用が好ましい。

【0012】本発明に用いる多塩基酸とエーテル結合を有するモノアルコールをエステル反応して得られた可塑剤(B)としては、多塩基酸として、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル α -エチルグルタル酸、 α 、 β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸、ヘミメリチン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を用いることができる。エーテル結合を有するモノアルコールとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のセロソルブ系；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル系；ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のカルピトール系；トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のトリグリコールエーテル系を用いることができる。

【0013】エステル化反応の方法は特に限定されるものではないが、通常、有機酸またはその無水物に予め脱酸素したアルコールを加え、有機金属化合物触媒の存在下、不活性ガス雰囲気中、150～220℃で生成水を系外に除去しながら3～4時間反応させることにより行われる。得られた反応生成物にアルカリ水溶液を加え、未反応酸の中和と触媒の加水分解を行い、炭酸ガスを吹き込んで残存アルカリを炭酸塩に転化させ、過剰アルコールを回収した後、精製することにより可塑剤を得ることができる。

【0014】分子中にエーテル結合を有する可塑剤は、各種樹脂と幅広く相溶性が良いために、ゴム用の可塑剤として一部使用されているが、ウレタン接着剤用に使用されていなかった。本可塑剤は、ウレタンブレポリマー

との相溶性に優れるだけでなく、オレフィン等とも親和性が割合に良いため、オレフィン等の極性の低い被着体から金属等の高極性の被着体まで幅広い接着性が得ることができる。上記の可塑剤を利用する接着剤は、各種被着体への接着性に優れるだけでなく、作業性が良好であるため、フローリング用接着剤として好適に使用することができる。ポリオールにも、ポリエーテルポリオールのように分子中にエーテル結合を有するものもあるが、両末端に活性な水酸基を有しているため、可塑剤として使用することができない。また、ポリオールを変性した可塑剤も提案されているが、分子量を大きくすると粘度が高くなり、また、分子量を小さくすると加熱減量が悪くなるため、低粘度の可塑剤としては、簡単に用いることができない。

【0015】可塑剤(B)の配合量は、ウレタンブレポリマー100重量部に対し、10～200重量部である。10重量部以下では可塑剤としての可塑化効果が小さく、200重量部以上では、接着剤の凝集力を保持することができない。可塑化効果と接着剤の凝集力、オレフィンへの接着力の兼ね合いから、より好ましくは、50～150重量部である。また、目的とする特性を阻害しない範囲内でこれまでに知られている可塑剤と併用することもできる。

【0016】本発明に用いる充填剤(C)としては、具体的には、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム(重質・軽質)、酸化カルシウム、ケイ砂、スレート粉、マイカ粉、アルミナ、ガラス粉末、亜鉛華、二酸化チタン、カーボンブラック等の粒径1～500 μ mの無機充填剤やそれらを表面処理した無機充填剤が挙げられる。これらのうち経済性と取り扱い易さより、重質炭酸カルシウムを配合することが好ましい。更に好ましくは、前記炭酸カルシウムの含水率を0.1%以下に調整した重質炭酸カルシウムであることが好ましい。更にこの重質炭酸カルシウムの一種又は粒径の異なるものを二種以上配合したものがより好ましい。配合量としては、ウレタンブレポリマー(A)100重量部に対し、20～500重量部である。20部以下では充填剤としての効果が薄く、500重量部以上では接着性を阻害するためである。

【0017】また、必要に応じて通常用いられる揺変剤を用いても構わない。その際に用いられる揺変剤としては、具体的にはシリカ粉末、石棉粉等の無機揺変剤、有機ベントナイト、ポリ塩化ビニル粉末、変性ポリエステルポリオール系の有機揺変剤等が挙げられる。中でも少量で揺変性付与効果の大きいシリカ粉末が好ましい。

【0018】更に必要に応じて目的とする物性を阻害しない範囲で、硬化促進用触媒(ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、オクチル酸鉛等)、密着性付与剤(イソシアネートシラン、グリシジルシラン等のカップリング剤)、酸化防止剤、着色剤等を適宜配合しても良い。

【0019】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに何等限定されるものではない。また特に断わりのない限り、部は重量部を意味する。

【0020】（実施例1）分子量2000のポリプロピレングリコール（旭電化社製、アデカポリエーテルP-2000）400部及び水酸基価65mg KOH/gのポリエステルジオール（旭電化社製、商品名：アデカポリエステルYG-226）100部の混合物を脱水処理後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIと略す）270部を添加し、窒素気流中、90℃で5時間反応させて、末端イソシアネート基含有量が8重量%のウレタンプレポリマーを得た。次いで、得られたウレタンプレポリマー100部に、130℃で12時間加熱乾燥した炭酸カルシウム200部、コロイド状シリカ10部、ジブチルジグリコールアジベート（大八化学社製、BXA）60部及び硬化触媒（ジブチル錫ジラウレート（DBTDL））0.5部を添加し、窒素気流中、90℃で攪拌混合し、粘度20Pa・s（at 20℃）の一液湿気硬化型ウレタン系接着剤を得た。

【0021】（実施例2）ジブチルジグリコールアジベート60部をジブチルジグリコールアジベート30部とジオクチルフタレート30部の混合とした以外は、（実施例1）と同様にして粘度20Pa・s（at 20℃）の一液湿気硬化型ウレタン接着剤を得た。

【0022】（比較例1）ジブチルジグリコールアジベート60部をジブチルジグリコールアジベート5部の混合とした以外は、（実施例1）と同様にして粘度60Pa・s（at 20℃）の一液湿気硬化型ウレタン接着剤*30

*を得た。

【0023】（比較例2）ジブチルジグリコールアジベート60部をジオクチルフタレート60部の混合とした以外は、（実施例1）と同様にして粘度20Pa・s（at 20℃）の一液湿気硬化型ウレタン接着剤を得た。

【0024】（比較例3）ジブチルジグリコールアジベートを用いない以外は（実施例1）と同様にして粘度150Pa・s（at 20℃）の一液湿気硬化型ウレタン接着剤を得た。

【0025】実施例1～2、比較例1～3について、測定した。なお、各試験は、以下に示す方法により行った。

【0026】（粘度）JIS K6833の粘度測定方法に準じ、BH型粘度計20回転/分にて測定した数値をPa・sで表示した。

【0027】（TI値）粘度測定方法に準じ、BH型20回転/分の数値を20回転/分の数値で割った数値を表示した。塗布作業性維持のためには4以上が望ましい。

【0028】（接着強さ）JIS A5403に規定される石綿セメント板に櫛目ゴテで400g/m²塗布し、表1に示した予め切断した床材に貼り付け、20℃、65%RHで24時間養生したのち接着面に対して垂直の方向に引っ張り強度（単位はkg/cm²）を測定し、破壊状況（材破は床材が破壊したことを示し、凝集は接着剤層が凝集破壊したことを示し、界面は床材裏面と接着剤層との界面ではなく離れたことを示す）を観察し、結果を表記した。

【0029】

【表1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
可塑剤組成					
BXA	60	30	5	—	—
DOP	—	30	—	60	—
特性					
粘度(Pa・s)	20	20	60	20	150
TI値	4.0	4.1	3.1	4.1	2.4
接着強さ・オレフィン発	9.2	7.9	5.3	4.7	5.8
泡体裏打床材	材破	材破	凝集	界面	凝集
軟質塩化ビニル系床材	15.0	14.2	15.5	13.0	16.5
	材破	材破	材破	材破	材破

【0030】

【発明の効果】可塑剤を使用していない又は配合量の少ない比較例1、3は、粘度が高く、作業性が悪い。DO

Pを用いた比較例2は、作業性に問題はないもののオレフィンへの接着性が十分でない。一方、BXAを用いた実施例1、2は、粘度も十分に低く、また、オレフィン

への接着性に優れていることが分かる。以上のように、
本発明によれば、オレフィン等の低極性の被着体への接

* 着性に優れる一液湿気硬化型ウレタン接着剤を得ること
* ができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 CA22 CC08 CC09 CC12 CC13
DA01 DF16 DF20 DF22 DG03
DG04 DG05 DG14 EA12 HA01
HA07 HC03 HC09 HC12 HC13
HC17 HC22 HC52 HC64 HC67
HC71 JA42 LA08 LA33 MA01
MA02 MA03 MA04 QB12 RA08
4J040 EF051 EF111 EF131 EF201
EF291 EF301 HA026 HA136
HA196 HA296 HA346 HA356
HB32 HB34 JA12 JB04 KA31
KA42 NA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.